

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. April 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/28500 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 15/00,
B01J 20/04, H01M 6/16, H01G 9/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10924

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. September 2001 (21.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 49 097.2 27. September 2000 (27.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 1,
60487 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIETELMANN, Ul-
rich [DE/DE]; Rodheimer Strasse 19, 61381 Friedrichsdorf
(DE). SCHADE, Klaus [DE/DE]; Wallauer Weg 12 G,
65205 Wiesbaden (DE). LISCHKA, Uwe [DE/DE]; Gün-
ter-Vogt-Ring 79, 60437 Niedereschbach (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Ak-
tiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839
Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopf-
bogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/28500 A1

(54) Title: METHOD FOR DRYING ORGANIC LIQUID ELECTROLYTES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TROCKNUNG VON ORGANISCHEN FLÜSSIGELEKTROLYTEN

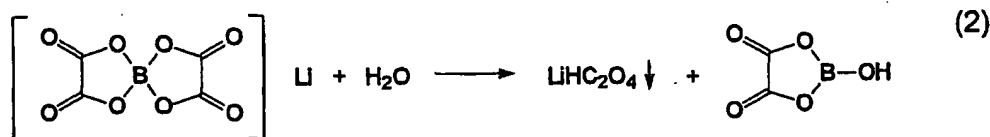
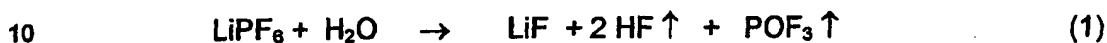
(57) Abstract: The invention relate to a method for removing water and other protic impurities from an organic liquid electrolyte. The organic liquid electrolyte is brought into contact with one or more insoluble alkali metal hydrides and the resulting insoluble reaction byproducts are separated.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus einem organischen Flüssigelektrolyten, wobei der organische Flüssigelektrolyt mit einem oder mehreren unlöslichen Alkalimetallhydrid(en) in Kontakt gebracht wird und die dabei entstehenden unlöslichen Reaktionsnebenprodukte abgetrennt werden.

Verfahren zur Trocknung von organischen Flüssigelektrolyten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus organischen Flüssigelektrolyten.

Die heutzutage gängigen Lithiumbatterien (sowohl primäre wie sekundäre Batterie-
 5 zellen) enthalten normalerweise wasserfreie, flüssige, ionenleitende Elektrolyte, in denen Leitsalze wie z.B. LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , Lithiumimide, Lithiummethide oder Lithiumchelatokomplexe wie z.B. Lithium-bis(oxalato)borat in gelöster Form vorliegen. Viele dieser Leitsalze zersetzen sich bei Anwesenheit protischer Verbindungen, wie z.B. Wasser mehr oder weniger schnell z.B. gemäß



Die bei der Hydrolyse von fluorhaltigen Leitsalzen gebildeten gasförmigen Produkte (HF , POF_3 u.a.) sind stark ätzend und schädlich für die sonstigen Batteriekomponenten, wie z.B. die Kathodenmaterialien. Beispielsweise führt HF zur Auflösung von Manganspinellen und stört die für eine lange Lebensdauer wichtige
 15 Deckschicht auf den Elektrodenmaterialien. Infolgedessen wird die Zyklenstabilität sekundärer Batterien beeinträchtigt. Auch Boratelektrolyte sind gegen Wasser empfindlich. In diesem Fall bilden sich z.T. unlösliche Hydrolyseprodukte, die die Funktionseigenschaften beeinträchtigen. Es gibt zwar auch wasserinerte Leitsalze, wie z.B. LiClO_4 , jedoch sind in Anwesenheit von Wasser auch in diesem Falle
 20 negative Effekte zu erwarten, die hauptsächlich auf eine Störung der Deckschichtbildung und den Druckaufbau durch Reaktion mit der Anode gemäß

- 2 -



zurückzuführen sind.

Es ist deshalb notwendig, den Gehalt protischer Verunreinigungen auf ein Minimum ($\text{H}_2\text{O} < 20 \text{ ppm}$, $\text{HF} < \text{ca. } 30 \text{ ppm}$) zu reduzieren. Dafür sind eine Reihe von
5 Verfahren entwickelt worden, die jedoch allesamt mit Nachteilen verbunden sind.

In der JP 02087473 wird vorgeschlagen, Elektrolytlösungen mit einem Lösungsmittel zu mischen, das niedrigsiedende Azeotrope mit Wasser bildet, und das Wasser/Lösungsmittelazeotrop destillativ zu entfernen. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die unerwünschten Verunreinigungen mit dem Schlepplösungsmittel
10 sowie die Beschränkung auf hochsiedende Elektrolytlösungsmittel.

In der US 5,395,486 und in der WO 00/38813 werden inerte fluorierte Flüssigkeiten wie z.B. C_8F_{18} als Schlepper verwendet. Nachteil dieser Verfahren sind u.a. die damit verbundenen Emissionen von fluorhaltigen Stoffen.

Das in der JP 10338653 vorgeschlagene Verfahren, die Trocknung von
15 Elektrolytlösungen durch Durchblasen von trockenen Inertgasen zu bewerkstelligen, hat zum Nachteil, dass sehr teures (nachgereinigtes) Inertgas verwendet werden muss und starke Lösungsmittelverluste auftreten bzw. die ausgetragenen Lösungsmitteldämpfe aufwendig kondensiert und zurückgeführt werden müssen.

Ein anderes in der DE 19827631 und in ähnlicher Form in der JP 2000058119
20 beschriebenes Verfahren beruht auf der physikalischen Adsorption von Wasser und HF an speziell vorbehandeltem Aluminiumoxid. Nachteil des Adsorptionsverfahrens ist die aufwendige Vorbehandlung des Al-Oxids (Trocknung 4 Wochen im 400°C heißen Stickstoffstrom).

Die DE 19827630 beschreibt ein Reinigungsverfahren für Batterieelektrolyte, das darin besteht, eine feststofffixierte Base zur chemischen Adsorption von protischen Verunreinigungen mit der Elektrolytlösung in Kontakt zu bringen und das feste Reinigungsmittel dann abzutrennen. Ungünstigerweise sind die aminhaltigen
5 polymerfixierten Reinigungsmittel teuer und benötigen ebenfalls eine Vorbehandlung (z.B. viertägiges Vakuumtrocknen bei 100 °C).

Schließlich sind Verfahren bekannt, Elektrolytlösungen mittels Alkalimetallen zu trocknen. So wird von F. P. Dousek et al. (Chem. Listy (1973), 67 (4) 427-32) vorgeschlagen, zunächst mit Molsieb vorzutrocknen und dann mittels flüssiger K/Na-
10 Legierung die Endtrocknung vorzunehmen. In prinzipiell ähnlicher Weise wird in der JP 01122566 beschrieben, dass Elektrolytlösungen gereinigt werden, indem sie durch eine mit festen Alkalimetallen gefüllte Säule filtriert werden. Der Einsatz von Alkalimetallen in Kontakt mit relativ reaktionsfähigen Lösungsmitteln ist sicherheitstechnisch jedoch nicht unbedenklich. So ist es bekannt, dass
15 beispielsweise Tetrahydrofuran durch Lithiummetall oberhalb ca. 100 °C angegriffen wird. Auch die anderen Alkalimetalle können bei mäßig erhöhten Temperaturen außerordentlich heftig mit den in Lithiumbatterieelektrolyten verwendeten Lösungsmitteln reagieren.

Auch moderne Superkondensatoren können einen organischen Elektrolyten
20 enthalten, bei dem es sich in der Regel um die Lösung eines Ammoniumsalzes in einem aprotischen Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z.B. Acetonitril oder γ -Butyrolacton, handelt. Die Ammoniumsalze weisen in der Regel perfluorierte Anionen wie PF_6^- oder BF_4^- auf. Diese sind elektrochemisch stabil, wenig nucleophil und werden nicht in die aktiven Elektrodenmassen eingelagert.

25 Auch dieser Elektrolyttyp muss einen niedrigen Wassergehalt (< 20 ppm) aufweisen. Um dies zu bewerkstelligen, wird in der JP 11054378 und in der JP 11008163 vorgeschlagen, Adsorbentien auf Basis anorganischer Oxide, z.B. Aluminosilikate,

dem Elektrolyten beizufügen. Diese Adsorbenzien vermögen den Wassergehalt zu senken und verbessern somit die Zuverlässigkeit, Sicherheit und Stromcharakteristik.

Die Nachteile dieses Verfahrens liegen zum einen in der nötigen Vorbehandlung der Adsorptionsmittel und zum anderen darin, dass Adsorptionsmittel im fertigen
5 Kondensator verbleibt, so dass die spezifische Speicherkapazität reduziert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus organischen Flüssigelektrolyten zu schaffen. Unter organischen Flüssigelektrolyten werden Lösungen, welche Lithium- und/oder
10 Ammoniumsalze mit elektrochemisch beständigen Anionen in aprotischen, polaren, organischen Lösungsmitteln enthalten, verstanden.

Dieses Verfahren soll

- allgemein anwendbar sein,
- nicht zu zusätzlichen Kontaminationen führen,
- 15 - kommerziell verfügbare, nicht weiter zu konditionierende Trockenmittel verwenden,
- sicherheitstechnisch unbedenklich sein und
- zu Produktlösungen mit Wassergehalten bis hinunter zu < 20 ppm führen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Entfernung von Wasser und
20 anderen protischen Verunreinigungen aus einem organischen Flüssigelektrolyten, wobei der organischen Flüssigelektrolyt mit einem oder mehreren unlöslichen

Alkalimetallhydrid(en) in Kontakt gebracht wird und die dabei entstehenden unlöslichen Reaktionsnebenprodukte abgetrennt werden. Unter Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen ist dabei die teilweise Entfernung bis zur vollständigen Entfernung zu verstehen.

- 5 Insbesondere die als bevorzugte Trockenmittel verwendeten binären Hydride des Lithiums (LiH) und Natriums (NaH) sind in Großmengen relativ preiswert und in reiner Form verfügbar. Obwohl sie in den für Lithiumbatterien verwendeten aprotischen Lösungsmitteln völlig unlöslich sind, wurde gefunden, dass LiH, NaH und die anderen Alkalimetallhydride KH, RbH und CsH im Hinblick auf den
- 10 Trocknungsvorgang schnell wirksam sind und sehr niedrige Restgehalte an protischen Verunreinigungen erzielt werden können. Zudem wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäß verwendeten hydridischen Trockenmittel im Hinblick auf die Sicherheit wesentlich vorteilhafter sind als die Alkalimetalle selbst. In DSC-Messungen (differential scanning calorimetry, durchgeführt in einer RADEX-
- 15 Apparatur der Firma Systag/Schweiz) an Mischungen von jeweils LiH oder Li-Metall und Lithium-bis(oxalato)boratlösungen sowie LiClO_4 - und LiPF_6 -Lösungen wurde festgestellt, dass der Beginn der gefährlichen, stark exothermen Zersetzungsreaktion, ausgedrückt als sogenannte ONSET-Temperatur (T_{ONSET}) im Falle der Hydride signifikant höher liegt (siehe Tabelle 1).

Tab. 1: Thermische Zersetzung von Elektrolyten im Kontakt mit LiH und Li-Metall
(Radex-Experimente)

EC = Ethylencarbonat, DMC = Dimethylcarbonat, PC = Propylencarbonat, DME =
5 1,2-Dimethoxyethan, LOB = Lithium-bis(oxalato)borat

Elektrolyt	Leitsalz- Konz. (Gew.%)	Li-Metall		LiH	
		T _{ONSET}	T _{Max}	T _{ONSET}	T _{Max}
LiPF ₆ /EC-DMC	11	145	160	230	(240) ¹⁾
LiClO ₄ /PC-DME	6	160	165	255	265
LOB/EC-DMC	10,5	180	220	240	. ¹⁾

¹⁾ T_{Max} nicht oder nur schwierig festzustellen, da Probengefäße geöffnet haben

T_{ONSET} = Beginn des ersten Exotherms (°C)

T_{Max} = Maximum des Exotherms (°C)

Aus den Vergleichsdaten ist ersichtlich, dass die Hydride eine hohe Arbeitssicherheit
10 gewährleisten, was gerade bei Produktionen im größeren Maßstab extrem wichtig ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle organischen Flüssigelektrolyte
anwendbar, also beispielsweise Lösungen von

15	Fluoriden, wie	MPF ₆ , MAsF ₆ , MBF ₄
	Perchloraten	MCIO ₄
	Lithiumjodid	LiI
	Triflaten	MSO ₃ R _F
	Imiden	MN(SO ₂ R _F) ₂
	Methiden	M[C(SO ₂ R _F) ₃]
	Chelatoboraten	M[L ₂ B]

Chelatophosphaten $M[L_3P]$

mit $M = Li$ oder NR_4 ($R = H$ oder Alkyl mit 1 – 10 C-Atomen, auch cyclisch)

$R_F =$ perfluorierter Alkylrest mit 1-10 C-Atomen, auch cyclisch

$L =$ zweizähniger Ligand mit zwei O-Atomen wie z.B. Oxalat, Catechol, Salicylat, auch teilweise oder gänzlich fluoriert

in aprotischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie

Carbonaten, z.B. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat,

Propylencarbonat, Ethylmethylcarbonat,

Nitrilen, z.B. Acetonitril, Adipinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril

Lactonen, z.B. γ -Butyrolacton,

Amiden, z.B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon,

Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran,
1,2-Dimethoxyethan (Monoglyme), 1,3-Dioxolan

Acetale, z.B. 1,1-Diethoxymethan

Carbonsäureester, z.B. Ethylformat, Propylformat, Diethyloxalat

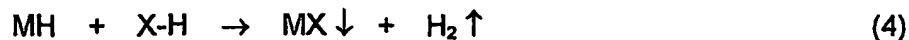
Borsäureester, z.B. Tributylborat, Trimethylborat

Phosphorsäureester, z.B. Tributylphosphat, Triethylphosphat

Schwefelverbindungen, z.B. Dimethylsulfoxid, Sulfolan

sowie Mischungen daraus.

20 Das Alkalimetall reagiert energisch und irreversibel mit protonenaktiven Substanzen gemäß:



$X = HO$, Halogen, $RCOO$, RO u.ä.

$R =$ Alkyl

Damit die mit Gasentwicklung verbundene Reaktion (4) nicht zu heftig erfolgt, wird das Hydrid bevorzugt portionsweise zum Flüssigelektrolyten zugegeben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung soll der Gehalt an protonenaktiven Substanzen, z.B. Wasser, eine bestimmte Obergrenze von 0,6 mmol/g aktive H-Konzentration, z.B. 1 % Wasser, nicht überschreiten. Stärker verunreinigte Flüssigelektrolyte können zwar auch unter Einhaltung der dem Fachmann geläufigen Sicherheitsvorkehrungen getrocknet werden; jedoch empfiehlt es sich, für diese Fälle zunächst ein anderes Trocknungsverfahren anzuwenden und nur die Endtrocknung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durchzuführen.

- 10 Das erfindungsgemäße Trocknungsverfahren kann, wie nachstehend beispielhaft beschrieben, durchgeführt werden.

Der feuchte und gegebenenfalls mit anderen protonenaktiven Substanzen verunreinigte Flüssigelektrolyt wird bevorzugt unter Rühren portionsweise mit einem Alkalimetallhydrid versetzt. Dieser Vorgang erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen -20 und 150 °C, besonders bevorzugt 0 bis 90 °C. Der Trocknungsvorgang kann durch Messung des entwickelten Gasvolumens leicht verfolgt werden. In manchen Fällen (hauptsächlich bei der Anwesenheit signifikanter Säuremengen, z.B. 0,1 mmol/g HCl) ist die Gasentwicklung recht heftig und es tritt Schäumen auf. Dann ist Kühlung erforderlich. In den sonstigen Fällen ist die Reaktion kaum merklich exotherm. Je nach Aktivität des Trocknungsmittels ist eine Nachreaktionsphase bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (bis 90 °C, manchmal bis 120 °C) zur Vervollständigung der Trocknung notwendig.

Die aufzuwendende Menge des Trocknungsmittels bemisst sich zum einen an der "Aktivität" des eingesetzten Metallhydrids und zum anderen an der Konzentration der protonenaktiven Verunreinigung – im allgemeinen Wasser. Der Wassergehalt wird normalerweise durch Karl Fischer-Titration bestimmt. Die aufgewendete Trockenmittelmenge ist bevorzugt so bemessen, dass sie mindestens der per Karl Fischer-Titration (oder einer alternativen Wass rbestimmung) bestimmten

- Wassermenge entspricht. Um die Reaktionszeiten abzukürzen, kann das Trockenmittel bevorzugt im stöchiometrischen Überschuss (z.B. 2 bis 100-fach) eingesetzt werden. Der im jeweiligen Fall einzusetzende Überschuss ergibt sich aus der Aktivität des Hydrids und der genauen Ausführung der Trocknungsoperation.
- 5 Dabei hängt das Trocknungsvermögen von der "aktiven Oberfläche" des Metallhydrids ab, d.h. die Wirkung ist um so besser, je feiner der Verteilungsgrad des Metallhydrides ist. Außerdem ist die Trocknungsfähigkeit des Metallhydrides von der Art der Vorbehandlung abhängig.

- Je "frischer" ein Metallhydrid ist, desto aktiver ist es im allgemeinen. Metallhydride,
- 10 die Kontakt mit Luft oder Feuchtigkeit hatten, sind "passiviert" und müssen im allgemeinen aktiviert werden. Dies kann durch Aufmahlen unter Inertgasatmosphäre erfolgen. Dieser Vorgang kann räumlich getrennt oder in situ, d.h. während der Elektrolyttrocknung stattfinden.

- Es wurde gefunden, dass die im Handel befindlichen Hydridqualitäten aktiv genug
- 15 sind, um binnen einiger Stunden einen Elektrolyten auf Wassergehalte < 20 ppm zu trocknen. Zur Unterstützung des Trocknungsvorgangs wird bevorzugt intensiv gerührt, im Labormaßstab z.B. mit einem schnelllaufenden Propellerrührwerk. Die Trocknung kann auch dergestalt durchgeführt werden, dass der Flüssigelektrolyt über ein Festbett, welches das Metallhydrid enthält, läuft (z.B. eine Säule).

- 20 Nach Beendigung der Trocknungsoperation müssen Reste des Trocknungsmittels sowie unlösliche Reaktionsprodukte abgetrennt werden. Es wurde gefunden, dass das gem. (4) entstehende Alkalimetallhydroxid in den oben aufgeführten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen völlig unlöslich ist. Demzufolge können die störenden Reaktionsnebenprodukte durch eine einfache fest/flüssig-
- 25 Trennoperation wie Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden.

Die auf diese Art und Weise hergestellten klaren Lösungen besitzen extrem niedrige Wassergehalte (und ebenso niedrige Gehalte an anderen protonenaktiven

Substanzen). Sie können ohne weitere Behandlung als Elektrolyte für galvanische Zellen, bevorzugt Lithiumbatterien, oder elektrolytische Doppelschichtkondensatoren (Superkondensatoren) verwendet werden.

Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen
5 näher erläutert:

Beispiele 1 bis 6: Trocknung diverser Elektrolytlösungen

Verschiedene, in Tabelle 2 angegebene Elektrolytlösungen, wurden unter verschiedenen Trocknungsbedingungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens getrocknet. Der allgemeine experimentelle Aufbau sah wie folgt aus:

10 In einem inertisierten Mehrhalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Feststoffzugabevorrichtung und Thermoelement wurde die jeweilige rohe Elektrolytlösung vorgelegt. Mittels einer Plastikspritze wurde eine Probe entnommen, die per Karl Fischer-Titration auf ihren Wassergehalt geprüft wurde.

Dann wurde die in Tabelle 2 spezifizierte Menge an LiH zugegeben und unter den
15 ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Bedingungen gerührt. Nach den angegebenen Trocknungszeiten wurden wiederum Proben entnommen, mittels Spritzenvorsatzfiltern (z.B. Minisart SRP, 0,45 µm Porengröße von Firma Sartorius) klarfiltriert und von neuem auf ihren Wassergehalt untersucht.

Die getrockneten Lösungen wurden anschließend über Glasfilterfritten klarfiltriert.

Tab. 2: Trocknungsbedingungen verschiedener Elektrolyte

Beisp.	Elektrolyt lösung	H ₂ O- Gehalt (ppm)	Menge (g)	LiH-Menge (g)	Trocknungs- temperatur (°C)	Trocknungs- zeit (hrs)	H ₂ O- Gehalt (ppm)
1	LiClO ₄ /PC-DME	870	150	0,8	Raumtemp.	2,5	265
2	"	"	"	"	"	15	15
3	LiClO ₄ /PC-DME	340	8000	3,4	70	2	100
4	"	340	8000	4,7	70	5	10
5	LOB/PC-DME	340	1010	4,8	40	24	55
6	LOB/EC-DMC	120	2600	15,4	70	24	< 20

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hängt der Trocknungsgrad von den jeweils
gewählten Bedingungen ab. Um zu Restwassergehalten von < 20 ppm zu gelangen,
sind in den beschriebenen Beispielen Trocknungszeiten von 5 bis 24 Stunden
notwendig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Wasser und anderen protischen Verunreinigungen aus einem organischen Flüssigelektrolyten, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Flüssigelektrolyt mit einem oder mehreren unlöslichen Alkalimetallhydrid(en) in Kontakt gebracht wird und die dabei entstehenden unlöslichen Reaktionsnebenprodukte abgetrennt werden.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydrid LiH und/oder NaH eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydrid allein LiH eingesetzt wird.
10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an protischen Verbindungen in dem zu trocknenden Flüssigelektrolyten $< 0,6$ mmol/g beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur -20 bis 150 °C beträgt.
15
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur 0 bis 90 °C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Metallhydrid mindestens der stöchiometrischen Menge protischer Verunreinigungen entspricht.
20

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Metallhydrid der 2 bis 100-fachen stöchiometrischen Menge protischer Verunreinigungen entspricht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
5 das Metallhydrid durch Aufmahlen unter Inertgasatmosphäre aktiviert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigelektrolyt mit dem Metallhydrid gerührt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigelektrolyt über ein Festbett, welches das Metallhydrid enthält, läuft.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die unlöslichen Reaktionsnebenprodukte durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden.
13. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 12 getrockneten organischen Flüssigelektrolyten für galvanische Zellen oder Superkondensatoren.
- 15 14. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 12 getrockneten organischen Flüssigelektrolyten für Lithiumbatterien.